

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	
)	
Young-sin PARK et al)	Group Art Unit: Unassigned
)	
Application No.: Unassigned)	Examiner: Unassigned
)	
Filed: September 8, 2003)	Confirmation No.: Unassigned
)	
For: SOLID ELECTROLYTE AND)	
BATTERY EMPLOYING THE SAME)	
)	
)	
)	

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Korean Patent Application No. 2002-74362

Filed: November 27, 2002

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: September 8, 2003

By:

Douglas H. Pearson, R.D. 47,851

Charles F. Wieland III
Registration No. 33,096

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

**KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

Application Number: Patent Application No. 2002-74362

Date of Application: 27 November 2002

Applicant(s): Samsung Electronics Co., Ltd.

11 January 2003

COMMISSIONER

1020020074362

2003/1/13

[Document Name] Patent Application
[Application Type] Patent
[Receiver] Commissioner
[Reference No.] 0008
[Filing Date] 2002.11.27
[IPC] H01M
[Title] Solid electrolyte and battery employing the same
[Applicant]

[Name] Samsung Electronics Co., Ltd.
[Applicant code] 1-1998-104271-3

[Attorney]

[Name] Young-pil Lee
[Attorney's code] 9-1998-000334-6
[General Power of Attorney Registration No.] 1999-009556-9

[Attorney]

[Name] Hae-young Lee
[Attorney's code] 9-1999-000227-4
[General Power of Attorney Registration No.] 2000-002816-9

[Inventor]

[Name] PARK, Young Sin
[I.D. No.] 700303-1559937
[Zip Code] 442-470
[Address] 327-103 Cheongmyeong Maeul 3-danji Apt., Youngtong-dong,
Paldal-gu, Suwon-city, Kyungki-do
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] LEE, Seok Soo
[I.D. No.] 720716-1914916
[Zip Code] 660-020
[Address] 10-15(3/6) Insa-dong, Jinju-city, Gyeongsangnam-do

1020020074362

2003/1/13

[Nationality]

Republic of Korea

[Inventor]

[Name]

JIN, Young Gu

[I.D. No.]

710115-1066932

[Zip Code]

442-727

[Address]

504-501 Sinnamusil Jugong 5-danji Apt., Youngtong-dong,
Paldal-gu, Suwon-city, Kyungki-do

[Nationality]

Republic of Korea

[Application Order]

I/We file as above according to Art. 42 of the Patent Law.

Attorney

Young-pil Lee

Attorney

Hae-young Lee

[Fee]

[Basic page]

20 Sheet(s)

29,000 won

[Additional page]

0 Sheet(s)

0 won

[Priority claiming fee]

0 Case(s)

0 won

[Examination fee]

0 Claim(s)

0 won

[Total]

29,000 Won

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)_1 copy

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0074362
Application Number PATENT-2002-0074362

출원년월일 : 2002년 11월 27일
Date of Application NOV 27, 2002

출원인 : 삼성전자 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.

5도



2003 년 01 월 11 일

특

허

청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【참조번호】 0008
【제출일자】 2002.11.27
【국제특허분류】 H01M
【발명의 명칭】 고체 전해질 및 이를 채용한 전지
【발명의 영문명칭】 Solid electrolyte and battery employing the same
【출원인】

【명칭】 삼성전자 주식회사

【출원인코드】 1-1998-104271-3

【대리인】

【성명】 이영필

【대리인코드】 9-1998-000334-6

【포괄위임등록번호】 1999-009556-9

【대리인】

【성명】 이해영

【대리인코드】 9-1999-000227-4

【포괄위임등록번호】 2000-002816-9

【발명자】

【성명의 국문표기】 박영신

【성명의 영문표기】 PARK, Young Sin

【주민등록번호】 700303-1559937

【우편번호】 442-470

【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 청명마을 3단지아파트 327동 103호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이석수

【성명의 영문표기】 LEE, Seok Soo

【주민등록번호】 720716-1914916

【우편번호】	660-020
【주소】	경상남도 진주시 인사동 10-15번지 3통 6반
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	진영구
【성명의 영문표기】	JIN, Young Gu
【주민등록번호】	710115-1066932
【우편번호】	442-727
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 신나무실주공5단지 504동 501호
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	0 항 0 원
【합계】	29,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 고체 전해질 및 이를 채용한 전지에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 이온 전도 특성과 전기화학적 안정성이 개선된 고체 전해질 및 이를 채용한 리튬 전지 또는 박막 전지에 관한 것이다.

【대표도】

도 1

【명세서】**【발명의 명칭】**

고체 전해질 및 이를 채용한 전지{Solid electrolyte and battery employing the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 통상적인 박막전지의 개략적인 구조를 나타내며,

도 2는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 $70\text{Li}_2\text{O}-25\text{SiO}_2-5\text{Nb}_2\text{O}_5$ 고체전해질의 질소 첨가에 따른 이온전도도를 나타낸 도면이고,

도 3은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 고체전해질의 전위 안정 범위를 나타낸 도면이다.

<도면의 주요 부분에 대한 간단한 설명>

11, 21.... 집전체 12... 캐소드

13.... 애노드 14.... 전해질

15.... 보호층

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】**

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<8> 본 발명은 고체 전해질 및 이를 채용한 전지에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 이온 전도 특성과 전기화학적 안정성이 개선된 고체 전해질 및 이를 채용한 리튬 전지 또는 박막 전지에 관한 것이다.

- <9> 컴퓨터 기술과 이동 통신의 비약적인 발전으로 시작된 정보 혁명에 의해 정보 기기의 디지털화, 소형화, 멀티미디어화가 급속히 진행되고 있다. 대표적인 휴대용 정보 기기인 노트북, PDA(Personal Digital Assistant), 이동 통신 단말기 등의 에너지원으로서 중량이 작으면서도 에너지 밀도가 큰 리튬 전지가 시장을 주도하고 있다.
- <10> 이와 같은 전자 기기의 소형화가 더욱 진행될 경우 전지가 시스템의 크기를 결정하는 장벽이 되기 쉽다. 이와 같이 전지가 시스템의 크기를 결정지을 수 있는 대표적인 예로서 CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), 스마트 IC 카드, 마이크로 센서, 마이크로 로봇 등이 있다. 반도체 공정과 MEMS 기술의 발전으로 예측해 볼 때, 박막 전지가 차세대의 소형 시스템에 대한 중요한 에너지원으로 사용될 것으로 기대되고 있다.
- <11> 도 1은 종래 기술에 따른 박막 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 박막 전지는 기본적으로 집전체(11)상에 캐소드(12), 전해질(14) 및 애노드(13)가 박막 형태로 순차적으로 적층된 구조를 구비하고 있고, 전체적인 두께가 약 10 μ m 정도로 제조됨에 따라 다음과 같은 잇점을 갖고 있다.
- <12> 즉, 박막으로 증착하여 캐소드 근처에 애노드를 배치함으로써 전류 밀도가 높고, 전지 효율 특성이 우수하며, 박막으로 형성하므로 이온간의 이동 거리가 줄어들게 되어 이온의 이동이 보다 용이해지고 빨라지기 때문에 반응 물질의 함량을 매우 줄일 수 있게 된다. 또한 이와 같은 박막 전지는 특별한 목적에 부합되도록 임의의 모양과 크기로 제작하기가 용이하여 초소형 전자 소자, MEMS(Micro Electro Mechanical System) 소자 및 초소형 센서들을 구동시키는 주 전원으로서 매우 유망하다.

<13> 박막 전지는 특히 반도체의 제조 공정과 동일한 방법에 따라 제조되기 때문에 반도체 칩 위에 전자 회로와 함께 실장될 수 있어 이를 백-업(back-up) 전원으로 하는 CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor) 메모리 칩을 구현할 수 있다. 또한 전자 기기의 불용 공간을 최소화시켜 공간 이용 효율을 극대화시킬 수 있고, 적절한 설계와 식각 공정을 통한 직렬 및 병렬 연결로 다양한 전압 및 용량을 가진 전지로 구현될 수 있어 이용 범위가 매우 광범위하다.

<14> 박막 전지는 기존의 리튬 이온 전지와 달리 완전한 고상의 Li^+ 이온 전도체가 필요한데, 대기 중에서의 안정성을 고려했을 때 LiSiCON 계, $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 고용체, $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계, LiPON (Lithium phosphorus oxynitride) 등이 적합한 전해질 재료로 받아 들여지고 있다.

<15> 상기와 같이 Li^+ 이온 전도도가 우수한 결정질 고체 전해질이 보고되고 있지만, 결정 구조가 복잡한 무기 화합물계의 경우 박막으로 증착된 상태에서는 일반적으로 비정질의 성질을 띠며 이를 결정화하기 위해서는 높은 온도의 열처리가 필요하므로 실제 박막 전지에 적용하기에는 어려운 점이 있다.

<16> 이에 비해 비정질 상태에서 높은 등방성의 전도도를 보이는 유리질 전해질은 결정질 전해질에 비해 박막 형태로 제작하기가 훨씬 용이하며 조성에 따라 이온전도도가 연속적으로 변하므로 증착시 막 조성의 조절이 자유로운 이점이 있다. 또한, 박막 전지는 전극간의 거리가 수 μm 정도로 작아, 10^{-7} S/cm 정도의 낮은 이온 전도도에서도 전지 형성이 가능하므로, 비교적 낮은 이온전도도를 나타내는 유리질 고체 전해질의 문제점을 해소할 수 있다.

- <17> 현재 가장 크게 주목을 받고 있는 박막 전지용 고체전해질은 Bates 등이 발표한 (미국특허 5,338,625호: John B. Bates et al., Thin film battery and method for making same) LiPON이다. LiPON 고체전해질은 고주파(radio frequency) 스퍼터링 법으로 Li_3PO_4 타겟을 질소 분위기에서 스퍼터링함으로써 상온에서 $2(\pm) \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 의 높은 이온 전도도를 나타내었으며, 특히 양극 또는 음극과 매우 안정한 계면을 형성함으로써 작동 중 전지의 열화가 매우 적기 때문에 박막 전지용 고체 전해질이 가져야 할 대부분의 조건을 충족하는 것으로 보고되었다.
- <18> 그러나 상기 LiPON 박막의 특성은 박막 형성 시의 공정 변수에 크게 의존하여 재현성이 부족하다는 단점이 있어 (P. Birke et al., Materials for thin film batteries for application in silicon technology, Solid State Ionics 93 (1997) 1-15) 양산에 적용되기까지는 시일이 걸릴 것으로 판단된다.
- <19> 따라서 21세기를 주도할 '초소형 시스템의 에너지원인 박막 전지의 개발을 위해서는 이온 전도도가 높은 유리질 고체전해질의 개발이 필수적이다.
- 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**
- <20> 본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는 박막 리튬 이차 전지의 고체 전해질로 이용되는 산화물계 유리질 전해질의 이온전도도를 향상시켜 충방전 속도, 출력 및 사이클 수명이 향상된 고용량 전지를 구현할 수 있는 고체 전해질을 제공하는 것이다.
- <21> 본 발명이 이루고자 하는 두번째 기술적 과제는 상기 고체 전해질의 제조방법을 제공하는 것이다.

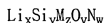
- <22> 본 발명이 이루고자 하는 세번째 기술적 과제는 충방전 속도, 출력 및 사이클 수명이 향상된 고용량 전지를 구현할 수 있는 고체 전해질을 채용한 리튬 전지 또는 박막 전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <23> 상기 첫번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

- <24> 하기 화학식 1의 고체 전해질을 제공한다:

- <25> 【화학식 1】



- <26> 식중, $0.3 \leq x \leq 0.46$, $0.05 \leq y \leq 0.15$, $0.016 \leq z < 0.05$, $0.42 \leq v < 0.50$, $0 \leq w \leq 0.029$

이며, M은 Nb, Ta, P 및 W로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상을 나타낸다.

- <27> 상기 두번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

- <28> Li_2O ; SiO_2 ; 및 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , W_2O_6 , Li_3PO_4 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상;을 동시 스퍼터링법, 전자선 증착 방법, 이온선 보조 증착법, 또는 화학 기상 증착 방법을 사용하여 상기 고체 전해질을 제조하는 제조방법을 제공한다.

- <29> 상기 제조방법에서는 반응가스를 사용할 수 있으며, 상기 반응가스는 질소를 포함할 수 있다.

- <30> 상기 세번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 상기 고체 전해질을 채용한 리튬 전지 또는 박막 전지를 제공한다.

- <31> 이하 본 발명을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

<32> 일반적으로 망목 형성제(network former)는 단독으로 유리를 형성할 수 있는 물질로서 Si, P, B, Ge, As 등의 산화물 또는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이다. 유리질은 상기 망목 형성제 이온(network former ion)을 포함하는 산소 다면체가 사슬 구조로 이어져 있는 상태이다. 여기에 망목 수식제(network modifier)인 Li_2O 를 첨가하면 비가교 산소(NBO: Non-Bridging Oxygen)가 두 개 생기면서 두 개의 Li^+ 이온은 전기적 중성 조건(electrical neutrality condition)을 만족시키기 위해 비가교 산소 부근에 위치하게 된다. 이와 같은 과정은 SiO_4 다면체의 연결성을 감소시키므로, 점도와 유리 전이 온도(Glass Transition Temperature)의 감소를 가져온다.

<33> 이온 전도의 측면에서는 Li_2O 첨가에 의한 유리 구조 변화는 더욱 중요하다. 망목 수식제 이온은 공유 결합으로 망목(network)을 구성하는 이온에 비해 이동도가 매우 크기 때문에 대부분의 전도는 망목 수식제 이온에 의해 일어난다. Li^+ 이온의 이동도와 국부적인 중성 조건을 같이 고려하면, 전장을 인가했을 때 Li^+ 이온의 이동은 비가교 산소 사이를 호핑(hopping)하는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 유리질 고체 전해질의 이온 전도도를 향상하기 위해서는 전하 수송체(charge carrier)의 농도 증가 및 전도를 위한 활성화 에너지의 감소가 필수적이다.

<34> 망목 수식제인 Li_2O 를 첨가하면 첨가량에 비해서 매우 큰 값의 전도도 증가를 관찰할 수 있다. 이는 Li_2O 가 전도를 위하여 Li^+ 이온의 농도를 증가시킬 뿐만 아니라, 연결성이 강한 공유 결합의 유리 망목이 Li 수식제에 의해 많이 파괴되었기 때문으로 해석할 수 있다. 전도를 위한 활성화 에너지는 비가교 산소 사이를 이동할 때의 틈새의 크기에 의해 결정되는 스트레인 에너지 항과 양이온과 음이온으로 구성된 유리 망목을 통과할

때 발생하는 정전기적 인력 및 척력에 의해 결정되는 정전기적 에너지 항을 들 수 있다.

<35> 따라서 Li^+ 이온의 전도도를 향상시키기 위해서 유리의 공간적 및 정전기적 구조를 조절하는 것이 가장 중요하다. 이런 노력의 일환으로 본 발명에서는 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , Li_3PO_4 등의 다른 산화물을 첨가하여 Li^+ 이온 전도도를 향상시키고자 하였다.

<36> $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 계의 고체전해질에 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , Li_3PO_4 등의 다른 산화물을 첨가하게 되면, 유리의 구조를 더욱 개방적인 상태로 만들어서 활성화 에너지를 줄일 수 있어 이온 전도도가 향상될 수 있다.

<37> 보다 구체적으로, 본 발명에서 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 계에 제3의 산화물을 첨가하는 이유는 유리의 구조를 보다 전도가 잘 되는 방향으로 개질하는 데 있다. 첨가물에 의한 유리의 구조 변화는 이온의 원자가(Z)를 이온 반경(r)으로 나눈 이온 포텐셜 (Z/r)로 이해할 수 있다. 첨가제가 없는 순수한 유리의 망목은 공유 결합으로 이루어진 다면체의 무질서한 배열(random array)로 균형 잡혀져 있다. 첨가된 물질의 이온 포텐셜이 클수록, 일정 거리에 있는 주위 이온에 정전기적인 영향을 크게 미침을 의미하므로, 망목의 균형을 많이 흐트리게 된다. 따라서, 유리 구조의 변형도 크게 일어난다.

<38> 본 발명의 고체전해질은 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 계의 고체전해질에 제3의 첨가물로 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , Li_3PO_4 중의 일종 이상을 첨가하여 구성되며, 선택적으로 질소가스를 유입시킴으로써 하기 화학식 1의 구조를 갖게 된다.

<39> <화학식 1>

<40> $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{M}_z\text{O}_v\text{N}_w$

- <41> 식중, $0.3 \leq x \leq 0.46$, $0.05 \leq y \leq 0.15$, $0.016 \leq z < 0.05$, $0.42 \leq v < 0.5$, $0 \leq w \leq 0.029$ 이며, M은 Nb, Ta, P 및 W로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상을 나타낸다.
- <42> 상기 고체 전해질에서 리튬의 몰비 x가 0.3 미만이면 이동 가능한 리튬 이온의 농도가 너무 낮아 이온 전도도가 매우 낮은 값을 나타내며, 0.46 보다 크게 되면 유리 구조가 과도하게 파괴되어 유리의 상 분리(phase separation)가 일어나거나 부분 결정화 또는 완전 결정화가 진행되어 유리상을 형성할 수 없는 문제점이 있다.
- <43> 또한, Si의 몰비 y 값이 0.05 보다 작게 되면 유리 상을 이루는 SiO_2 의 양이 작아서 상기 고체전해질은 유리상을 형성할 수 없는 문제점이 있으며, 0.15보다 크게 되면 이온 전도에 기여하는 Li_2O 의 첨가량이 작아지게 되어 이온 전도도가 저하된다.
- <44> 또한, 제3의 화합물 형태로 첨가되는 M은 Nb, Ta, P 또는 W를 나타내며, 산화물 형태, 즉 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , Li_3PO_4 로 첨가된다. 상기 고체 전해질에서 M의 몰비 z가 0.016 미만이 되면 첨가 효과가 미미하며, 0.05 이상의 조성에서는 상 분리가 발생하게 된다. 특히 Nb는 상술한 바와 같이 스트레인 에너지 항과 양이온과 음이온으로 구성된 유리 망목을 통과할 때 발생하는 정전기적 인력 및 척력에 의해 결정되는 정전기적 에너지 항을 줄일 수 있어 더욱 바람직하다.
- <45> 본 발명에서는 상기 고체 전해질 제조 공정 중에 추가로 질소 원소가 유입될 수 있으며, 이러한 질소 원자의 유입으로 상기 고체 전해질의 이온 전도도는 더욱 향상된다. 상기 고체전해질에 질소의 유입으로 인한 이온전도도의 증가는 질소와 산소의 전기 음성도 차이 (N:3.04, O:3.44)에 의한 이온 전도의 활성화 에너지 감소로 설명할 수 있다. 즉 질소의 경우 산소보다 전기 음성도가 작으므로 망목의 실리콘-질소 (Si-N) 결합의 공

유 결합성이 더 커지며, 이로 인하여 리튬 이온에 미치는 정전기적 인력이 감소하게 되어 고체전해질의 이온전도도가 향상되게 된다.

<46> 본 발명의 두번째 기술적 과제는 상기 고체전해질을 제조하기 위한 제조 방법을 제공하는 것이다.

<47> 상기 고체전해질을 제조하는 방법은 특별히 제한되지는 않으며, 동시 스퍼터링법, 전자선 증착 방법, 이온선 보조 증착법, 또는 화학 기상 증착 방법 등에 의해 얻을 수 있다.

<48> 상기와 같이 고체 전해질을 제조하는 방법에서, 반응가스 중 일부 혹은 전부를 질소 가스로 치환시켜 사용함으로써 상기 본 발명에 따른 고체 전해질 내부에 질소 성분을 포함시킬 수 있다.

<49> 특히 상기 고체전해질을 동시 스퍼터링법에 따라 증착하는 방법을 이용할 경우에는, 예를 들어 Li_2O , SiO_2 , Nb_2O_5 세라믹 타겟을 동시 스퍼터링하여 박막을 이루게 된다. 동시 스퍼터링시 반응 가스로는 Ar-O_2 를 이용하며, 박막 내에 질소를 유입하고자 하면 상기 반응 가스의 일부 혹은 전부를 N_2 가스로 치환시켜 사용하게 된다.

<50> 본 발명의 세번째 기술적 과제는 상기 고체 전해질을 채용한 리튬 이차 전지 또는 박막 전지에 대한 것이다.

<51> 우선, 본 발명의 고체 전해질을 채용한 리튬 전지의 제조방법을 예로 들어 설명하면 다음과 같다.

<52> 먼저 캐소드 집전체 상에 활물질 조성물로서 V_2O_5 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , MoO_3 등을 코팅 및 건조하여 캐소드 활물질층을 형성하여 캐소드를 제조한다. 이와

별도로 애노드 활물질인 리튬 금속이나 리튬 합금, 그래파이트 등을 애노드 집전체 상에
를 프레스하여 애노드 활물질층을 형성함으로써 애노드를 제조한다. 상기 캐소드와 애
노드 사이에 상기 고체 전해질을 개재한 다음, 이를 순서대로 적층하고 진공 조건하에서
실링하여 리튬 이차 전지를 얻을 수 있다.

<53> 다음으로, 본 발명의 고체 전해질을 채용한 박막전지의 제조방법을 예로 들어 설명
하면 다음과 같다.

<54> 먼저 집전체 상에 캐소드 활물질인 V_2O_5 , $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, MoO_3 등의 물질
을 진공 증착한 후, 그 위에 상기 고체 전해질을 진공 증착하며, 마지막으로 애노드 활
물질인 리튬 금속이나 리튬 합금, 또는 실리콘 합금, 주석 합금 등을 열 증착법 또는 스
퍼터링법으로 증착하여 박막 전지를 얻을 수 있다.

<55> 이하, 본 발명을 하기 실시 예를 들어 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기
실시 예로만 한정되는 것은 아니다.

<56> 실시에 1

<57> 실리콘 (Si) 기판 위에 2인치 직경의 Li_2O , SiO_2 , Nb_2O_5 타겟을 각각 이용하여
4000Å 두께의 고체전해질 박막을 제조하였다.

<58> 증착 시 먼저 초기 진공도를 2×10^{-6} torr 이하로 조절한 후, 아르곤(Ar) 가스 10
mTorr 및 유량 20sccm 조건하에서 집전체로 사용하는 백금(Pt) 박막을 고주파(rf) 전력
60W 조건에서 1000Å 두께로 실리콘 (Si) 기판 위에 증착하였다. 그 후 상기 백금 층이
증착된 기판 상부에 상기 Li_2O , SiO_2 , Nb_2O_5 타겟을 아르곤-산소 (16:4 in sccm) 혼합 가
스 분위기, 5 mTorr 조건에서 동시 스퍼터링하여 4000Å 두께의 박막을 증착하였다.

<59> 이때 Li_2O , SiO_2 , Nb_2O_5 의 함량을 조절하기 위하여 각각의 타겟에 인가되는 고주파(rf) 전력을 30~120W 범위에서 조절하여 다양한 조성의 박막을 제조하였다. 상기 고체 전해질 박막의 조성 변화에 따른 이온 전도도를 측정하기 위하여 상기 고체 전해질의 상부에 하드마스크를 이용하여, 아르곤(Ar) 가스 10 mTorr 및 유량 20sccm, 고주파(rf) 전력 60W 조건에서 1000Å 두께로 백금(Pt) 박막을 증착하였다.

<60> 상기 과정에 따라 제작된 셀의 면적은 5mmX5mm이며, 임피던스 분석기(IM6)를 이용하여 두 개의 차단 전극을 두고 교류를 가하여 얻어진 응답으로부터 상기 고체 전해질의 이온 전도도를 측정하였으며, 아래의 표 1에 상기 고체 전해질의 Li_2O , SiO_2 , Nb_2O_5 함량에 따른 이온 전도도를 나타내었다.

<61> 【표 1】

조성 (몰%)			이온 전도도 (S/cm)
Li_2O	SiO_2	Nb_2O_5	
16	67	16	3.4×10^{-9}
58	13	29	5.7×10^{-8}
58	29	13	1.8×10^{-7}
67	16	16	2.2×10^{-7}
65	30	5	2.9×10^{-7}
70	20	10	5.0×10^{-7}
70	25	5	4.0×10^{-7}

<62> 상기 표 1에서 알 수 있듯이 실시예 1의 고체 전해질은 Li_2O 의 함량이 증가할수록 이온 전도도가 증가하였으며, 같은 양의 조성에서는 Nb_2O_5 의 첨가량이 증가할수록 이온 전도도는 감소하는 경향을 나타내었고, 70 Li_2O -20 SiO_2 -10 Nb_2O_5 의 조성에서 가장 높은 이온 전도도인 약 5×10^{-7} S/cm의 전도도를 나타내었다.

<63> 실시예 2

<64> 상기 실시예 1에서 보듯이 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 로 구성된 고체전해질 박막은 최대 이온 전도도가 약 $5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 를 나타내었다. 상기 고체전해질의 이온전도도 향상을 위해 상기 실시예 1과 같은 공정 조건에서 동시 스퍼터링 시의 반응 가스 중의 일부 혹은 전부를 질소로 치환하였다. 이때 반응 가스의 총 유량은 20sccm으로 하고, 질소의 유량을 2~20sccm으로 하였다.

<65> 상기 공정에 의해 제조된 $70\text{Li}_2\text{O}-20\text{SiO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5$ 조성의 고체전해질 박막의 질소 유량 비율에 따른 이온 전도도의 변화를 하기 표 2 및 도 2에 나타내었다.

<66> 【표 2】

사용 가스			이온 전도도 (S/cm)
Ar	O_2	N_2	
16	4	-	4.0×10^{-7}
16	2	2	5.0×10^{-7}
14	-	6	1.9×10^{-6}
10	-	10	2.1×10^{-6}
	-	20	3.0×10^{-6}

<67> 상기 표 2에서 볼 수 있듯이, 상기 실시예 1과 동일한 조건에서 반응 가스로 질소를 소량 첨가할 경우 전도도가 증가하여, 질소만으로 증착할 경우에는 8배 이상의 전도도 향상을 나타내었다.

<68> 실시예 2로부터 얻어진 고체전해질을 리튬 이차 전지의 전해질로서 사용할 시에 전기화학적 안정 영역을 확인하기 위해, 상기 고체전해질 박막 상부에 리튬을 열 증착 (Thermal evaporation)하여 상대 전극으로 하였다. Potentiostat(EG&G 273A)을 사용하여 리튬에 대하여 0 V ~ 6 V 범위를 주사하면서 그때의 전류값을 도 3에 나타내었다. 이때 5.5 V (vs. Li/Li^+) 정도까지의 전위에서도 전류 밀도가 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이상이 되지 않는 것으로 보아 전위 안정 영역이 0 V ~ 5.5 V(vs. Li/Li^+) 범위인 것을 알 수 있었다.

<69> 또한 상기 전해질에 질소가 첨가될 경우에는 실시예 1의 산화물 기저의 조성에서도 전도도가 크게 향상됨을 알 수 있었으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 이때 아래 의 고체 전해질은 반응 가스로 질소만을 사용하여 증착하였다.

<70> 【표 3】

조성 (몰%)			이온 전도도 (S/cm)
Li ₂ O	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	
70	25	5	3.0X10 ⁻⁶
70	20	10	2.5X10 ⁻⁶
67	16	16	2.0X10 ⁻⁶
60	35	5	2.7X10 ⁻⁶
60	30	10	2.8X10 ⁻⁶
50	45	5	1.5X10 ⁻⁶
50	40	10	2.2X10 ⁻⁶
50	34	16	1.8X10 ⁻⁶

<71> 상기 표 3의 결과에서 보듯이 상기 고체 전해질은 Li_xSi_yNb_zO_vN_w (0.3≤x≤0.46, 0.05≤y≤0.15, 0.016≤z≤0.05, 0.42≤v<0.5, 0≤w≤0.029)의 범위에서 1X10⁻⁶ S/cm 이상의 이온전도도를 나타내었다.

<72> 이때 상기 고체전해질 박막에서 Li, Si, Nb의 양은 ICP 결과로부터 분석하였으며, 산소와 질소의 양은 XPS로 결정하였다. 산화물계 고체전해질에 질소가 소량 첨가됨으로써 넓은 조성 범위에서 이온 전도도가 크게 향상됨을 알 수 있다.

<73> 실시예 3

<74> 실시예 2에서 보듯이 산화물계 고체전해질에 소량의 질소가 유입됨으로써 이온 전도도가 크게 증가함을 알 수 있었다. 상기 실시예 2의 Nb₂O₅ 대신 Li₃PO₄를 사용하여 고체전해질 박막을 제조하였으며, 이때의 조성에 따른 이온전도도의 변화를 하기 표 4에 나타내었다.

<75> 【표 4】

조성(몰%)			이온 전도도 (S/cm)
Li ₂ O	SiO ₂	Li ₃ PO ₄	
70	25	5	1.1X10 ⁻⁶
60	35	5	1.5X10 ⁻⁶
50	34	16	2.1X10 ⁻⁶

<76> 상기 표 4에서 보듯이 상기 전해질은 1X10⁻⁶ S/cm 이상의 이온전도도를 나타내었다.

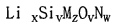
【발명의 효과】

<77> 본 발명의 고체전해질은 우수한 리튬 이온전도도를 나타내며 박막 증착 과정에서 질소를 첨가함으로써 이온 전도 특성과 전기화학적 안정성을 크게 향상시킬 수 있다. 따라서 이 고체전해질 박막을 채용하면, 충방전 속도와 싸이클 특성이 우수하며 전극과 전해질 계면의 화학적 안정성이 크게 개선되어 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지 또는 박막 전지를 제조할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 나타내는 고체 전해질:



식중, $0.3 \leq x \leq 0.46$, $0.05 \leq y \leq 0.15$, $0.016 \leq z < 0.05$, $0.42 \leq v < 0.5$, $0 \leq w \leq 0.029$ 이며, M은 Nb, Ta, P 및 W로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 나타낸다.

【청구항 2】

Li_2O ; SiO_2 ; 및 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , Li_3PO_4 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상;을 동시 스퍼터링법, 전자선 증착 방법, 이온선 보조 증착법, 또는 화학 기상 증착 방법을 사용하여 제조하는 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 고체 전해질의 제조방법.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 제조과정 중 반응가스를 사용하며, 상기 반응가스가 질소를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 4】

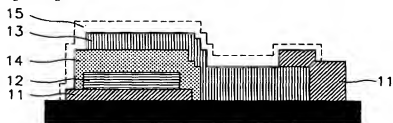
제1항에 따른 고체 전해질을 채용한 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【청구항 5】

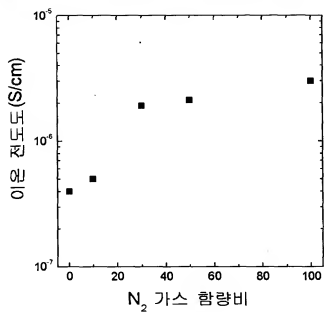
제1항에 따른 고체 전해질을 채용한 것을 특징으로 하는 박막 전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

